

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO CATALISADOR $ZnAl_2O_4$ E $Cu/ZnAl_2O_4$ NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM BIODIESEL

A. C. Feitosa^{1,a}, J. Dantas¹, D. C. Barbosa², S. M. P. Meneghetti², A. C. M. F. Costa¹.

¹Departamento de Engenharia de Materiais – UFCG, Avenida Aprígio Veloso - 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil.

²Departamento de Química – UFAL, Maceió – AL, Brasil

^a[Avenida São José – 280, Centro, 58460-000, Alcantil, PB, Brasil.](mailto:alexcaval2@hotmail.com)

alexcaval2@hotmail.com

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o desempenho do $ZnAl_2O_4$ e $Cu/ZnAl_2O_4$ na esterificação metálica de ácidos graxos do óleo de soja em biodiesel. O $ZnAl_2O_4$ foi sintetizado por reação de combustão e posteriormente a amostra foi impregnada por via úmida com uma fonte cobre. As amostras foram caracterizadas por DRX, MEV, análise textural e testes catalíticos de bancada. Os resultados de caracterização mostraram que as amostras apresentaram picos de difração característicos do espinélio, com característica de material mesoporoso (10-250 Å), partículas na forma de blocos e placas de aspecto rígidos. Os resultados de conversão mostraram que a impregnação do cobre aumentou em 17% a conversão em biodiesel.

Palavra-chave: catalisador, $ZnAl_2O_4$, cobre, impregnação, biodiesel.

INTRODUÇÃO

Os espinélios são uma importante classe de material cerâmico utilizado em diferentes processos industriais, tais como catalisador na combustão de fuligem ⁽¹⁾, como catalisador na combustão de iso-butano ⁽²⁾, na produção de pigmentos azuis ⁽³⁾, em reações de obtenção de biodiesel ⁽⁴⁾. O espinélio $ZnAl_2O_4$, como catalisador para produção de biodiesel tem sido relatado na literatura especializada, onde os

autores obtiveram resultados interessantes no uso desse suporte no processo de transesterificação ⁽⁵⁾ e esterificação em biodiesel ⁽⁶⁾.

Vários pesquisadores tem relatado que o aumento do potencial catalítico de muitos sistemas é conseguido com a incorporação de metais de transição. Dentre estes metais de transição, o cobre tem mostrado boa eficiência e alta seletividade na catálise em reações de oxidação de glicerol ⁽⁷⁾, na hidrogenólise de glicerol derivado de biodiesel ⁽⁸⁾ e em outras reações como na produção de biodiesel ⁽⁹⁾. Assim, o presente trabalho consiste em avaliar o desempenho do $ZnAl_2O_4$ e $Cu/ZnAl_2O_4$ na esterificação metálica de ácidos graxos do óleo de soja em biodiesel.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente o $ZnAl_2O_4$ foi sintetizado por reação de combustão, utilizando como agentes oxidantes os nitratos de zinco e alumínio e como agente redutor a ureia. A estequiometria da fase foi estabelecida de acordo com os princípios termodinâmicos da teoria dos propelentes e explosivos ⁽¹⁰⁾.

Para o processo de impregnação do suporte $ZnAl_2O_4$ foi utilizado 0,157 g de nitrato de cobre para cada 5 g de $ZnAl_2O_4$, a fim de se obter um sistema catalítico com 1% de CuO impregnado ao suporte. A mistura nitrato de cobre/ $ZnAl_2O_4$ foi diluída em 30 mL de água destilada e a solução formada foi conduzida a um rota- evaporador, à temperatura de 50°C na rotação de 400 rpm durante o tempo de 6 horas. Em seguida a mistura foi levada a estufa a 110 °C durante 8 horas para promover a evaporação de toda água. Após secagem, a massa formada foi levada para calcinação em forno mufla, modelo EDX 3000, a temperatura de 500°C por 3 horas. Em seguida, as amostras foram desaglomeradas em malha 325 mesh.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (SHIMADZU, modelo XRD 6000; utilizando-se fonte de radiação monocromática $Cu-K\alpha$ de $\lambda = 1,54^\circ$ e varredura com $2\theta = 15^\circ$ a 85°), microscopia eletrônica de varredura (equipamento modelo XL30 FEG, marca Philips), análise textural (porosímetro modelo NOVA 3200e, marca Quantachrome) e testes catalíticos de bancada.

As reações de esterificação para produção de biodiesel foram realizadas em reator de inox, à temperatura de 150°C em 1 h com e sem catalisador, utilizado as razões molares 1:4 ácido graxo/metanol com 1% em massa de catalisador. As conversões obtidas foram calculadas a partir da diminuição do índice de acidez dos

produtos em relação ao índice de acidez da mistura de ácidos graxos. Os índices de acidez foram determinados de acordo com a norma AOCS ⁽¹¹⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra os resultados de difração de raios-X das amostras antes e após a impregnação com cobre. Mediante a análise dos perfis de difração de raios-X das amostras observam-se picos de difração bem definidos e intensos, característicos de material bem cristalino. A amostra como sintetizada (amostra ZA), assim como a amostras impregnada (amostra ZA/Cu) apresentaram como fase majoritária a estrutura cristalina cúbica do espinélio $ZnAl_2O_4$, identificado mediante a ficha padrão JCPDS 82-1036, além de apresentar traços de segunda fase ZnO, identificada mediante a ficha padrão JCPDS 36-1451.

Para a amostra impregnada, não se observou nenhuma fase característica de óxido de cobre (CuO), o que indicou, que a quantidade de nitrato de cobre foi muito baixa, o que não possibilitou a detecção durante a difração de raios-X (percentual teórico equivalente a 1% de CuO), ou o cobre, possivelmente pode estar presente como fase amorfa isolada.

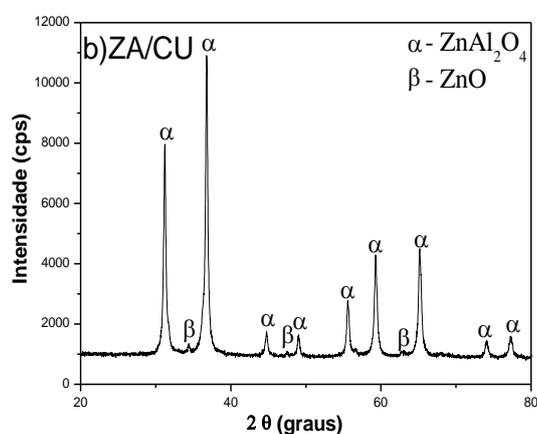


Figura 1 – Curvas de difração de raios-X das amostras de aluminato de zinco: a) amostra ZA e b) amostra ZA/CU.

Na Tabela 1 estão apresentados os valores de tamanho de cristalito referentes ao pico de maior intensidade (311) da fase cristalina de $ZnAl_2O_4$ calculados a partir da equação de Scherrer ⁽¹²⁾ para ambas as amostras. Podemos observar mediante os resultados que o tamanho de cristalito da amostra impregnada com a fonte de cobre (amostra ZA/CU) foi cerca de 15% maior que o tamanho de cristalito da

amostra não impregnada (amostra ZA). Esse aumento no tamanho do cristalito da amostra impregnada pode ser atribuído a adsorção física do cobre na superfície do suporte $ZnAl_2O_4$ após o processo de impregnação sofrido pelo suporte.

Tabela 1 – Tamanho de cristalito (Tc) das amostras de $ZnAl_2O_4$ como sintetizada (ZA) e da amostra impregnada com cobre (ZA/CU).

Amostra	Tc (nm)
ZA	33
ZA/CU	39

As Figuras 2 e 3 mostram os resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura das amostras. Mediante as micrografias da amostra ZA (Figuras 2a e 2b), observamos que é constituída de aglomerados na forma de placas irregulares com diâmetros aproximados entre 15 e 20 μm e uma distribuição no tamanho uniforme (Figura 2a). Podemos observar mediante a Figura 2b, que o aglomerado é formado por partículas menores que estão aglomeradas entre si por forças fortes. Para a amostra impregnada observamos que é constituída de blocos de aspecto rígido com tamanhos variáveis entre 10 e 30 μm (Figura 3a). O processo de impregnação seguida da calcinação promoveu a coalescência de plaquetas menores de aspecto rígido a partículas maiores formando espaços menores que 1 μm que podem ser mesoporos (Figura 3b).

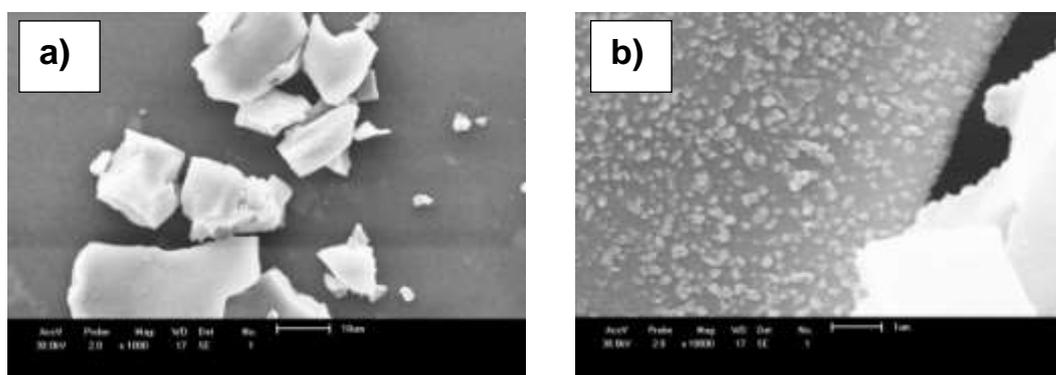


Figura 2 – Micrografia da amostra ZA: (a) aumento 1k e (b) aumento 10k.

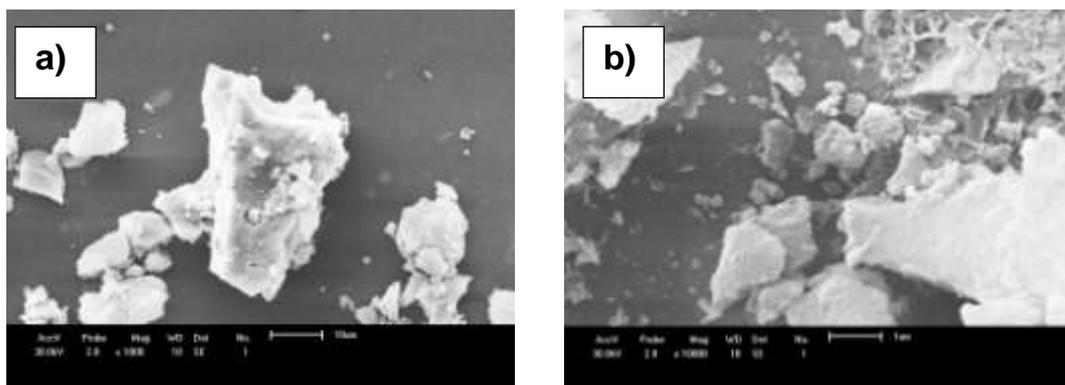


Figura 3 – Micrografia da amostra ZA/CU: (a) aumento 1k e (b) aumento 10k.

Na Figura 4 está ilustrado os resultados de adsorção/dessorção de N_2 das amostras de aluminato de zinco como sintetizada e após impregnação. De acordo com a classificação da IUPAC ⁽¹³⁾, as amostras ZA e ZA/CU apresentam um espectro de isoterma com uma geometria similar a do tipo II, material com característica macroporosa ou não poroso. Entretanto, as amostras apresentaram em seu perfil de adsorção/dessorção de N_2 o fenômeno de histerese, o qual segundo Figueiredo e Ribeiro ⁽¹⁴⁾ está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas (poros variando de 10-250 Å).

Com relação à histerese, as amostra ZA e ZA/CU apresentam loop de histerese do tipo H2, típica de uma morfologia irregular do tipo “garrafa” mesclado com histerese tipo H3 (poros apresentando formato de cunhas, cone e/ou placas paralelas) ⁽¹⁵⁾.

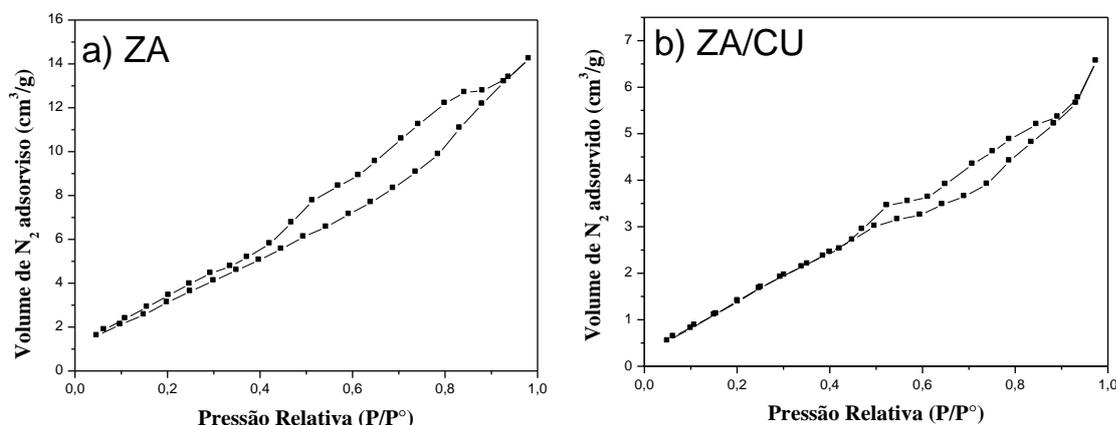


Figura 4– Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra de $ZnAl_2O_4$: a) amostra como sintetizada e b) amostra impregnada.

Comparando os resultados obtidos observa-se que com a impregnação as curvas de adsorção/dessorção do gás nitrogênio apresentadas pelas amostras, tendem a se coincidirem, aproximando-se e eliminando assim o vão (histerese) entre elas. Esse fenômeno observado pode ser um indicativo de que a fonte de cobre impregnado ao suporte está obstruindo os poros do suporte, tornando o processo de impregnação eficiente.

Na Tabela 2 encontram-se expostos os dados relativos a análise textural das amostras de aluminato de zinco como sintetizada e após impregnação. Os resultados mostram que com o processo de impregnação da fonte de cobre sobre o suporte aluminato de zinco, promoveu um aumento do tamanho de partícula com conseqüente diminuição da área superficial em 62,8%. Podemos observar ainda, que o volume de poros após o processo de impregnação do suporte $ZnAl_2O_4$ diminuiu em 57,14%. Essa diminuição no volume de poros é um indicativo de que a fonte de cobre adsorveu fisicamente ao suporte obstruindo os poros do suporte, mostrando assim que o processo de impregnação via úmida foi eficiente.

Tabela2 – Área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (T_p), raio de poro (R_p) e volume de poro (V_p) das amostras de $ZnAl_2O_4$: como sintetizada (ZA) e impregnada com fonte de cobre (ZA/CU)

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	* T_p (nm)	R_p (Å)	V_p (cm^3/g)	T_p/T_c
ZA	14,8	88	17,8	0,021	2,6
ZA/CU	5,5	237	17,9	0,009	6

*Calculados a partir de dados da área superficial

A Figura 5 ilustra os resultados conversão em biodiesel obtido com o emprego das amostras no processo de esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja. As reações de esterificação em biodiesel foram realizadas com a presença das amostras de catalisador e sem o emprego das mesmas, a fim de avaliar a conversão efetiva devido a ação catalítica da amostra na esterificação em biodiesel. O emprego do suporte aluminato de zinco (ZA) apresentou conversão de 40%, o resultado de conversão do teste em branco (sem catalisador) apresentou conversão de 37%, assim a conversão efetiva, devido ao emprego da amostra, foi de apenas 3% de ésteres metílicos (biodiesel).

A reação com a amostra impregnada com a fonte de cobre (ZA/CU) apresentou uma conversão de 52%, o resultado de conversão do teste em branco (sem catalisador) foi de 32%, assim a conversão efetiva, devido ao emprego da amostra impregnada, foi de 20%. Mediante os resultados podemos observar que a fonte de cobre foi eficiente no aumento do poder catalítico do suporte aluminato de zinco. O teor de 1% da fonte de cobre impregnada ao suporte aluminato de zinco foi suficiente para promover um aumento do poder catalítico do suporte em 17% em comparação a amostra sem impregnação.

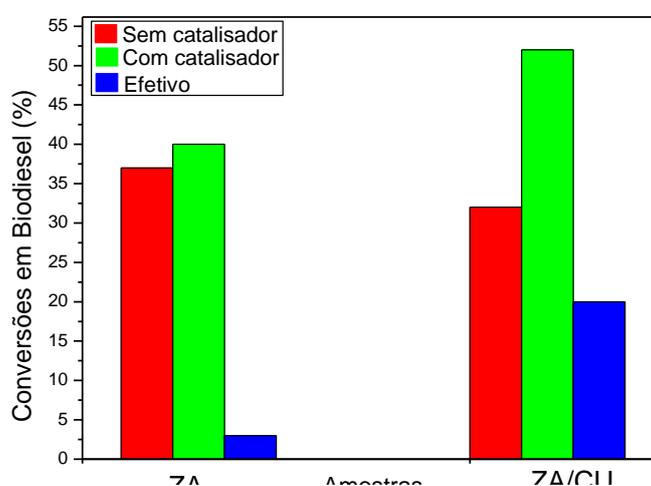


Figura 5 – Conversões em biodiesel obtidas com o processo de esterificação.

CONCLUSÕES

A reação de combustão foi eficiente na obtenção da fase cúbica do espinélio $ZnAl_2O_4$ como fase majoritária com traços de segunda fase na forma de ZnO. A amostra após o processo de impregnação apresentou alteração de sua morfologia, com aumento de tamanho dos blocos dos aglomerados e adsorção física de partículas menores de aspecto rígido. O processo de impregnação com fonte de cobre sobre o suporte $ZnAl_2O_4$ acarretou numa diminuição da área superficial bem como diminuição do volume de poros, indicativos da incorporação do cobre nos poros do suporte. Os resultados catalíticos mostram que mesmo um teor pequeno de cobre impregnado ao suporte (1% de CuO teórico), acarretou num aumento de 17% do poder catalítico do suporte aluminato de zinco. Levando em conta que os

parâmetros utilizados para a reação (razão molar, tempo, quantidade de catalisador) foram brandos, os resultados de conversão obtidos foram satisfatórios.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a RENAMI/CNPq, PROCAD/NF-CAPES, CNPq e CAPES pelo apoio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ZAWADZKI, M.; WALERCZYK, W. ; LÓPEZ-SUÁREZ, F. E. ; M.J. ILLÁN-GÓMEZ, M. J.; BUENO-LÓPEZ, A. CoAl₂O₄ spinel catalyst for soot combustion with NO_x/O₂. **Catalysis Communications**, v.12, p.1238–1241, 2011.

[2] STASZAK, W.; ZAWADZKI, M.; OKAL, J. Solvothermal synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel used in iso-butane combustion. **Journal of Alloys and Compounds**, v.492, p.500–507, 2010.

[3] VISINESCU, D.; PARASCHIV, C.; IANCULESCU, A. ; JURCA, B.; VASILE, B; CARP, O. The environmentally benign synthesis of nanosized Co_xZn_{1-x}Al₂O₄ blue pigments. **Dyes and Pigments**, v.87, p.125-131, 2010.

[4] PUGNET, V.; MAURY, S.; COUPARD, V.; DANDEU, A.;QUOINEAUD, A. A.; BONNEAU, J. L.; TICHIT, D. Stability, activity and selectivity study of a zinc aluminate heterogeneous catalyst for the transesterification of vegetable oil in batch reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, p.71-78, 2010.

[5] COUTINHO, J. P.; DANTAS, B. B.; COSTA, A. C. F. M.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; FREITAS, N. L. Avaliação do catalisador cerâmico ZnAl₂O₄ na reação de transesterificação para produção de biodiesel. In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas. Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos e Científicos, 2011. v. CDROM. p. 1-9.

[6] Leal, E.; Feitosa, A. C.; Barbosa, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L. Evaluation of the catalytic activity of ZnAl₂O₄ on the esterification

process in biodiesel preparation. In: IX Meeting of the SBPMat, 2010, Ouro Preto. Proceedings of the IX Meeting of the SBPMat. São Paulo: Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais, 2010. v. CDROM. p. 1-1.

[7] LIANG, D.; GAO, J.; WANG, J.; CHEN, P.; WEI, Y.; HOU, Z. Bimetallic Pt-Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base-free aqueous solution. **Catalysis Communications**, v.12, p.1059 -1062, 2011.

[8] YUAN, Z.; WANG, J.; WANG, L.; XIE, W.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHENG, X. Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. **Bioresource Technology**, v.101, p.7088–7092, 2010.

[9] CHEN, L.; YIN, P.; LIU, X.; YANG, L.; YU, Z.; GUO, X.; XIN, X. Biodiesel production over copper vanadium phosphate. **Energy**, v.36, p.175-180, 2011.

[10] JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A. new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. **Combustion Flame**, v.40, p. 71-79, 1981.

[11] AOCS. Official Method Cd 3d-63. Formerly Cd 3a-63. Reapproved, 1997.

[12] AZÁROFF, L. V. **Elements of X-ray Crystallography**, McGraw-Hill Book Company, 1968.

[13] IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry, **Handbook**, v. 2, nº 2, p.57, 1976.

[14] FIGUEIREDO, I. L. E; RIBEIRO, F. **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

[15] GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface and Porosity**, 2ª Edition, Academic Press, London, 1982.

PERFORMANCE ASSESSMENT OF THE CATALYST ZnAl_2O_4 AND $\text{Cu/ZnAl}_2\text{O}_4$ ESTERIFICATION REACTION FATTY ACID IN BIODIESEL

ABSTRACT

This study aims to evaluate the performance of the $\text{Cu/ZnAl}_2\text{O}_4$ and ZnAl_2O_4 methyl esterification of fatty acids of soybean oil into biodiesel. The ZnAl_2O_4 was synthesized by combustion reaction and then the sample was wet impregnated with a copper source. The samples were characterized by XRD, SEM, textural analysis and catalytic tests bench. The characterization results showed that the samples showed characteristic diffraction peaks spinel, with the characteristic of mesoporous material (10-250 Å), particles in the form of blocks and slabs of hard point. The results showed that the conversion impregnation of copper has increased by 17% conversion to biodiesel.

KEYWORDS: catalyst, ZnAl_2O_4 , copper, impregnating, biodiesel.